

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080252

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C08F 8/06

C08F 10/02

(21)Application number : 10-194561

(71)Applicant : CLARIANT GMBH

(22)Date of filing : 09.07.1998

(72)Inventor : HOHNER GERD

(30)Priority

Priority number : 97 19729835
98 19810890Priority date : 11.07.1997
13.03.1998

Priority country : DE

DE

(54) PROCESS FOR OXIDIZING POLYETHYLENE WAX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to inhibit the formation of high-molecular-weight by-products and the formation of deposits inside the reactor by oxidizing a polyethylene wax produced by using a metallocene catalyst with oxygen or an oxygenous gas in a molten state, in the presence of a monobasic or polybasic inorganic acid or carboxylic acid.

SOLUTION: The monobasic or polybasic carboxylic acid used is a 1-6C monobasic carboxylic acid or a 2-6C polybasic carboxylic acid. The polyethylene wax suitably used is a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an α -olefin. Desirably, it is a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with propene or 1-butene. The reaction temperature is particularly desirably 140-170° C. The pressure is desirably 1-3 bar. Among the inorganic acids, phosphoric acid is desirable, and among the carboxylic acids, a monocarboxylic acid, particularly acetic acid or propionic acid is desirable. The acid is used in an amount of 0.01-1 wt.% based on the wax.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80252

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 F 8/06
10/02

識別記号

F I

C 0 8 F 8/06
10/02

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-194561

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月9日

(31) 優先権主張番号 1 9 7 2 9 8 3 5 : 4

(32) 優先日 1997年7月11日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(31) 優先権主張番号 1 9 8 1 0 8 9 0 : 7

(32) 優先日 1998年3月13日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 597109656

クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
シユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、65929フランクフル
ト・アム・マイン、ブリュニングストラ
ーセ、50

(72) 発明者 ゲルト・ホーナー

ドイツ連邦共和国、86368 ゲルストホー
フェン、アドルーフ フォン・パイヤー
ー ストラーセ、26

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンワックスの酸化方法

(57) 【要約】

【課題】 メタロセンを用いて製造されたポリオレフィンワックスの従来の酸化方法における不都合を解消し得る方法を開発し、またこれにより優れた特性を持つ酸化ポリオレフィンワックスを提供すること。

【解決手段】 本発明は、メタロセン触媒を用いて製造したポリエチレンワックスを、酸素または酸素含有ガス混合物を用いて溶融物状態において酸化する方法であって、一塩基性または多塩基性無機酸あるいは1～6個または2～6個の炭素原子を有する一塩基性または多塩基性カルボン酸を添加してポリエチレンワックスを酸化することを特徴とする方法に関する。この方法は、低い溶融粘度及び明るい色を有するワックスを与える。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタロセン触媒を用いて製造したポリエチレンワックスを、酸素または酸素含有ガス混合物を用いて熔融物状態において酸化する方法であって、一塩基性または多塩基性無機酸あるいは 1～6 個の炭素原子を有する一塩基性カルボン酸または 2～6 個の炭素原子を有する多塩基性カルボン酸を添加してポリエチレンワックスを酸化することを特徴とする上記方法。

【請求項 2】 ポリエチレンワックスがエチレンのホモポリマーあるいはエチレンと一種またはそれ以上の C₃-C₁₈- α -オレフィンとのコポリマーである請求項 1 の方法。

【請求項 3】 ポリエチレンワックスが、エチレンとプロペンまたは 1-ブテンとのコポリマーである請求項 1 の方法。

【請求項 4】 使用する酸が、塩酸、硫酸または磷酸であるかあるいは 1～4 個の炭素原子を有する一塩基性カルボン酸または 2～4 個の炭素原子を有する多塩基性カルボン酸である請求項 1 の方法。

【請求項 5】 使用する酸が、磷酸または酢酸である請求項 1 の方法。

【請求項 6】 酸化剤として 1～3 bar の圧力で空気を用いて酸化反応を行う請求項 1 の方法。

【請求項 7】 反応温度が 140～170℃である請求項 1 の方法。

【請求項 8】 ポリエチレンワックスを基準として 0.01～1.0 重量%の量で酸を添加する請求項 1 の方法。

【請求項 9】 0.05～0.5 重量%の量で酸を使用する請求項 1 の方法。

【請求項 10】 気泡塔反応器中で反応を連続的に行う請求項 1 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、メタロセン触媒を用いて製造した非極性ポリエチレンワックスを酸化することにより極性のワックス生成物を製造する方法に関する。本発明の目的において、“ポリエチレンワックス”という用語は、それぞれ 140℃で測定して 5～20000mPa.s の熔融粘度を有する、エチレンホモポリマー及びエチレンと C₃-C₁₈ の鎖長を有する α -オレフィンとのコポリマーの両方を指す。

【0002】

【従来の技術】非極性のポリエチレンワックスを酸化して極性ワックスにすることができることは公知である。このようなワックスの酸化生成物及びこれを製造する方法は、例えば米国特許第 3278513 号、ドイツ特許出願公開 (DE-A) 第 1227654 号、ドイツ特許出願公開第 2241057 号及び東ドイツ特許 (DD) 第 283730 号に記載されている。通常は、非極性の出発材料を、これの熔融物を酸素あるいは酸素含有 場合によっては更に付加的にオゾン

含有する ガス混合物で処理することによって反応させる。

【0003】この酸化反応を開始するための助剤として、酸化されたポリエチレンワックスを原料に加えることができる。例えば、米国特許第 3692877 号は、500～10000 の分子量を有する低分子量の酸化ポリオレフィンを加えることを開示している。このような酸化ポリオレフィンは、35 よりも長い平均鎖長を有する長鎖カルボン酸を含む。

【0004】反応の条件及び時間を変えることにより、様々な酸化度を設定できる。生ずる反応生成物は、多くの酸素含有官能基、例えばカルボキシル、エステル、カルボニル及びヒドロキシル基を含む。通常、酸化度は、存在するカルボキシル官能基の濃度の目安となる酸価によって表される。この方法で得られる酸化ポリオレフィンワックスは、とりわけ、プラスチック加工用の助剤、または例えばクリーナー及びポリリッシャー中に使用される水性分散液の製造のために、または繊維加工において、あるいは防水剤としてまたは柑橘類の果物をコーティングするために使用される。

【0005】この酸化方法のための原料として使用されるポリエチレンワックスは、例えば、高分子量ポリエチレンの熱分解によりまたは高圧法におけるエチレンの遊離基重合により、あるいはエチレンを金属触媒の存在下に単独重合するか、またはエチレンと α -オレフィンとを金属触媒の存在下に共重合することによって得られる。好適な金属触媒は、チーグラナッタタイプの触媒あるいは最近のものではメタロセン化合物などがある。これの後者は活性種としてチタン、ジルコニウムまたはハフニウム原子を含み、そして通常は共触媒、例えば有機アルミニウムまたはホウ素化合物、好ましくはアルミノキサン化合物と組み合わせて使用される。必要に応じて、この重合は、分子量調節剤としての水素の存在下で行われる。

【0006】これに対応するメタロセン触媒を用いる重合方法は、例えばヨーロッパ特許出願公開第 321 851 号、ヨーロッパ特許出願公開第 381852 号、ヨーロッパ特許出願公開第 571882 号及びヨーロッパ特許出願公開第 602509 号に記載されている。チーグラナッタ系と比較して、メタロセン触媒は極めて高い活性を示す。必要とされる触媒の量はとても少ないため、これらはワックスの酸化的な二次加工において障害とならない。メタロセン触媒の分解及び除去にはかなりの費用がかかるが、しかしこれは省くことができる。メタロセン触媒を用いて重合することにより、非常に様々な特性、時には新規な諸特性の組み合わせを有するポリマーワックスを合成することが可能となり、そのため、各々の用途における特定の要求事項を従来の重合方法よりもより目標通りに設定することができる。これと同じことは、このようなポリマーワックスから得ることのできる酸化生成物にも全く当

てはまる。

【0007】メタロセンを用いて製造したワックス様ポリオレフィンの酸化において認識されている不都合は、高分子量の副生成物 これは大抵の場合にゲル様の架橋した副生成物である が形成することである。このような副生成物は、反応中における反応混合物の粘度を高め、その結果、反応混合物と酸素との混合が妨げられて反応速度が低下することがある。更に、酸化反応器の壁及び内部部材に付着物が生じ、そして生成物の使用品質、例えばその色を悪化させる。酸化剤として空気を用いる経済的に有利な方法で、大気圧または大気圧よりも僅かに高い圧力において反応を行った場合に特に、このような現象が見られる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】それゆえ、メタロセンを用いて製造されたポリオレフィンワックスの従来の酸化方法における不都合を解消し得る方法を開発し、またこれにより優れた特性を持つ酸化ポリオレフィンワックスを提供することが本発明の課題の一つである。

【0009】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、酸化を始める前にまたは酸化の初期の段階で、反応混合物に低濃度の無機または有機酸を添加することによって上記の従来方法における欠点を避けることができるのがここに見出された。それゆえ、本発明は、メタロセン触媒を用いて製造したエチレンホモポリマー及びコポリマーワックスを、酸素または酸素含有ガス混合物を用いて溶融物状態で酸化するに当たり、一塩基性または多塩基性無機酸あるいは1〜6個または2〜6個の炭素原子を有する一塩基性または多塩基性カルボン酸を添加してこの酸化を行うことを特徴とする方法を提供する。この際、その添加量は、ワックス原料を基準として、0.01〜1.0重量%である。

【0010】適当なポリエチレンワックス原料はエチレンのホモポリマーあるいはエチレンと一種またはそれ以上の α -オレフィンとのコポリマーである。使用される α -オレフィンは3〜18個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状のオレフィンである。このようなオレフィンの例は、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンまたは1-オクタデセン、並びにスチレンである。好ましいものは、エチレンホモポリマーと、エチレンとプロペンまたは1-ブテンとのコポリマーである。このコポリマーは、エチレンを70〜99.9重量%、好ましくは80〜99重量%の量で含む。

【0011】ポリオレフィンワックス原料を製造するために使用されるメタロセン触媒の例を以下に挙げる：ビス(1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロラ

ド、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-メチル-4,6-ジ-*i*-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(4-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(5-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(アルキルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(オクタデシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビスシクロペンタジエニルジベンジルジルコニウム、ビスシクロペンタジエニルジメチルジルコニウム、ビステトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4-*i*-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチルテトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-インデニルジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス-1-インデニルジメチルジルコニウム、ジメチルシリルビス-1-テトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリルビス-1-インデニルジルコニウムジクロライド、エチレンビス-1-(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス-1-(2-メチルテトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス-1-(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス-1-インデニルジルコニウムジクロラ

イド、エチレンビス-1- テトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド、インデニル- シクロペンタジエニル- ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (1-インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、フェニルメチルシリルビス-1- (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド。

【0012】ポリオレフィンワックスの酸化はバッチ式でも連続式でも行うことができる。バッチ式の方法においては、酸素または酸素含有ガスを、所望の酸化度が達成されるまで、必要に応じて反応熱を除去しながら、溶融したワックス原料に導通させる。本発明による酸の添加は、ガスの導入の開始の前または開始の後に行うことができる。使用する酸化剤は酸素または酸素含有ガス混合物、好ましくは空気である。反応温度は、通常、原料の融点〜200℃の範囲、好ましくは120〜180℃、特に好ましくは140〜170℃の範囲である。この反応は常圧または加圧下に行うことができる。好ましくは1〜3 bar の圧力である。好適な酸は一塩基性または多塩基性無機または有機酸である。無機酸の例は塩酸、硫酸及び燐酸である。有機酸の例は、1〜4個の鎖長を有するモノカルボン酸、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸または酪酸、並びに2〜6個の炭素原子を有する多塩基性カルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸またはクエン酸である。無機酸のうちでは

表1：使用したワックス原料

| ワックス No. | ワックスの種類 | メタロセン触媒 | 溶融粘度/ 140℃ mPa.s | 滴点 ℃ | 密度 g/cm ³ |
|-------------|----------------|---|---------------------|---------|-------------------------|
| 1 | エチレン-プロペンコポリマー | ビス(η-プテリシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド | 530 | 113 | 0.940 |
| 2 | エチレン-ホモポリマー | ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド | 620 | 126 | 0.960 |
| 3 | エチレン-ホモポリマー | ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド | 790 | 125 | 0.962 |
| 4 | エチレン-プロペンコポリマー | エチレンビス-1-テトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド | 610 | 105 | 0.925 |
| 5 | エチレン-ホモポリマー | ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)-フルコニウムジクロライド | 530 | 127 | 0.959 |

【0017】実施例1

2リットル容量の4つ首フラスコ(温度計、高速プロペラ攪拌機及びフラスコ内まで伸びるガス送込管を備える)中で、700gの表1のワックス1と35gの酸化ポリエチレンワックス(25mgKOH/gの酸価を有する)との混合物を溶融した。内部温度が140℃に達した後、0.7gの酢酸を添加し、攪拌機を一分間当たり4000回転の設定でスイッチを入れそして200L/hの空気流をこの溶融物中に導通した。反応温度は最高で165℃まで上昇した。粘度を測定するためのサンプルを2時間おきに採取した。8時間後に反応を終了した。得られた生成物は、17mgKOH/gの酸価、140℃で180mPa.sの粘度及び1〜2のカラーグレードを有していた。

燐酸が好ましく、カルボン酸では、モノカルボン酸、特に酢酸及びプロピオン酸が好ましい。酢酸を用いることが特に好ましい。酸は、使用するワックス原料を基準として、0.01〜1重量%、好ましくは0.05〜0.5重量%の量で使用される。

【0013】連続式の方法では、ワックス、酸化剤及び酸と一緒に、適当な反応容器、例えば気泡塔反応器に通過させ、そして生じたワックス生成物を取出す。他の点では、上記と同じ条件が使用される。本発明を以下の実施例によって例示するが、但し本発明はこれに限定されない。

【実施例】

【0014】以下に記載するワックスの溶融粘度は、回転粘度計を用いてDIN 51562に従い測定し、滴点はDIN 51801/2に従い測定し、酸/ケン化価はDIN 53402/401に従い測定し、そして密度はDIN 53479に従い20℃で測定した。色は、1セットの比較サンプル(グレード1：無色、グレード6：黄褐色)を用いて室温で視覚的に決定した。

【0015】ヨーロッパ特許出願公開第571882号に記載の手順の通りにして、メタロセン触媒を用いてポリオレフィンワックスを製造し、そしてこれを次の酸化反応の原料として使用した。これらのワックスの特性データ及び使用した触媒の種類を以下の表に記載する。

【0016】

【表1】

【0018】反応中に採取したサンプルの粘度は以下の通りであった：

【0019】

【表2】

| 以下の時間後に採取したサンプル | 粘度/140℃ mPa.s |
|-----------------|------------------|
| 0時間 | 530 |
| 2時間 | 320 |
| 4時間 | 230 |
| 6時間 | 190 |
| 8時間 (最終品) | 180 |

【0020】実施例2

実施例1の手順に従うが、但し酢酸の代わりに燐酸0.6

g を反応混合物に添加して酸化反応を行った。8 時間後、18mgKOH/g の酸価、140 °C で250mPa.s の粘度及び2 のカラーグレードを有するワックス酸化生成物が得られた。反応中に採取したサンプルの粘度は以下の通りであった。

【0021】

【表3】

| 以下の時間後に採取したサンプル | 粘度/140℃ mPa.s |
|-----------------|------------------|
| 0時間 | 530 |
| 2時間 | 340 |
| 4時間 | 280 |
| 6時間 | 260 |
| 8時間 (最終品) | 250 |

【0022】比較例1

実施例1の手順に従うが、ただし酢酸を添加しないで酸化反応を行った。8時間の酸化時間の後に得られた生成物は、140 °C で830mPa.s の粘度、15mgKOH/g の酸価及び3 のカラーグレードを有していた。反応中に採取したサンプルの粘度は以下の通りであった。

【0023】

【表4】

| 以下の時間後に採取したサンプル | 粘度/140℃ mPa.s |
|-----------------|------------------|
| 0時間 | 530 |
| 2時間 | 430 |
| 4時間 | 380 |
| 6時間 | 510 |
| 8時間 (最終品) | 830 |

【0024】比較例1は、ここでは酸化反応中、最初は粘度は低下するが、その後再び上昇することを示している。最終生成物の粘度は原料のそれよりも著しく高い。これとは対照的に、酢酸または磷酸の存在下では、反応の終了点までずっと連続的な粘度の低下が観測され、反応速度はより速く（酸価がより高い）そして生成物の色はより明るい。

実施例3

700 g の表1のワックス2を、35 g の酸化ポリエチレンワックス（25mgKOH/g の酸価を有する）及び0.9 g のプロピオン酸と混合し、そして実施例1に記載の条件において及びそこに記載される装置を用いてこれを酸化した。8時間後、18mgKOH/g の酸価、40mgKOH/g のケン化価、140 °C で280mPa.s の熔融粘度、112 °C の滴点及び1 ~ 2のカラーグレードを有するワックス酸化生成物が得られた。

比較例2

プロピオン酸を添加しないことを除いては、実施例2に記載の方法によって同じポリエチレンワックスを酸化した。8時間後、14mgKOH/g の酸価、140 °C で650mPa.s の熔融粘度及び3のカラーグレードを有するワックス酸化生成物が得られた。

実施例4

35 g の酸化ポリエチレンワックス（25mgKOH/g の酸価を有する）の存在下に、0.7 g の酢酸を添加して、700 g の表1のワックス3を実施例1に記載のように酸化した。7時間後に、16の酸価、140 °C で510mPa.s の熔融粘度及び2のカラーグレードを有する生成物が得られた。

比較例3

酢酸を添加しないで実施例3の手順を用いて酸化反応を行ったが、反応混合物が架橋し始めてしまったため、6.5時間後の酸価が9mgKOH/g のところで反応を終了しなければならなかった。

実施例5

700 g の表1のワックス4を、35 g の酸化ポリエチレンワックス（25mgKOH/g の酸価を有する）及び0.9 g の酢酸と混合し、そして実施例1に記載の条件において及びそこに記載の装置を用いてこれを酸化した。7時間後、21mgKOH/g の酸価、140 °C で280mPa.s の熔融粘度及び1 ~ 2のカラーグレードを有するワックス酸化生成物が得られた。

比較例4

酢酸を添加しないことを除いて実施例5に記載の方法により同じポリエチレンワックスを酸化した。7時間後、18mgKOH/g の酸価、140 °C で590mPa.s の熔融粘度及び3のカラーグレードを有するワックス酸化生成物が得られた。

実施例6

700gの表1のワックス5を、35 g の酸化ポリエチレンワックス（25mg KOH/g の酸価を有する）及び0.7gの酢酸と混合し、そして実施例1に記載の条件において及びそこに記載した装置を用いてこれを酸化した。8.5 時間後、22mg KOH/g の酸価、140 °C で220mPa.s の熔融粘度及び1 ~ 2のカラーグレードを有するワックス酸化生成物が得られた。

比較例5

酢酸を添加しないことを除いて実施例5に記載の方法によって同じポリエチレンワックスを酸化した。8.5 時間後、18mgKOH/g の酸価、140 °C で590mPa.s の熔融粘度及び3のカラーグレードを有するワックス酸化生成物が得られた。